

明細書

印刷配線板用樹脂組成物、プリプレグおよびこれを用いた積層板

技術分野

本発明は、電気用積層板等の製造に用いられる印刷配線板用エポキシ樹脂組成物、印刷配線板用プリプレグおよびこれを用いた電子機器等に用いられる印刷配線板用積層板、プリント配線板、多層プリント配線板に関するものである。

背景技術

印刷配線板用エポキシ樹脂の硬化剤としては、古くからD I C Y (ジシアンジアミド) が用いられてきた。しかし、近年のプリント配線板の高密度配線化に伴い、長期絶縁信頼性 (C A F) の優れた材料や鉛フリーはんだに対応するために熱分解温度の高い材料が求められるようになり、硬化剤として、これら特性に優れているフェノール硬化系が用いられるようになってきた。しかし、これら硬化剤を用いて作製した場合、ガラス基材への含浸性が悪く作製されたプリプレグの外観が悪いといった問題があった。

発明の開示

本発明は上記の問題に鑑みてなされたもので、その目的とするところは汎用FR-4プリント配線板において、熱分解温度やオープン耐熱性等の耐熱性に優れ、難燃性、ガラス転移温度、コスト等のバランスが取れ、且つ、プリプレグの外観が良好であるプリプレグを作製するための印刷配線板用エポキシ樹脂組成物、作製したプリプレグおよびこれを用いた積層板を提供することである。

プリプレグの外観改良については、特公平07-48586号公報や特公平07-68380号公報においてプリプレグの製造時にテトラプロモビスフェノールAとビスフェノールA型エポキシ樹脂及びノボラック型エポキシ樹脂とを反応させることにより、エポキシ樹脂組成物の基材への含浸性を改善し、プリプレグの外観改良をした例等が挙げられる。本発明者は、汎用のエポキシ樹脂組成物を用いた印刷配線板用プリプレグにおいて、種々検討した結果、上記の手法とは異なった手法により印刷配線板用プリプレグの難燃性とガラス転移温度を確保し、印刷配線板用プリプレグの外観改良に効果のあるエポキシ樹脂組成物を見出したことにより本発明に至った。

本発明の請求項1の発明は、エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、硬化促進剤からなるエポキシ樹脂組成物において、該エポキシ樹脂がエポキシaとエポキシbとからなり、エポキシaとして：ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラプロモビスフェノールAとを反応・混合させて得られる臭素化エポキシ樹脂であって、エポキシ当量が350g/e q以上470g/e q以下で

且つ、 $n=0$ 成分がGPCチャート面積比で20%以上35%以下である臭素化エポキシ樹脂を用い、エポキシbとして：ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびテトラブロモビスフェノールAの群れから選ばれるいずれか一つとエピクロルヒドリンとを反応させて得られる2官能エポキシ樹脂であって、GPCチャートの $n=0$ 成分が60%以上の2官能エポキシ樹脂を1種類以上用い、エポキシaとエポキシbの合計が該エポキシ樹脂全体に対して、80重量%以上100重量%以下、好ましくは、93重量%以上100重量%以下であり、エポキシaが該エポキシ樹脂全体に対して75重量%以上97重量%以下であり、且つ、臭素含有率が該エポキシ樹脂全体に対して18重量%以上30重量%以下であることを特徴とする印刷配線板用エポキシ樹脂組成物であり、請求項2の発明は、請求項1記載のフェノールノボラック樹脂がフェノール、クレゾールおよびビスフェノールAの群れからなるいずれか一つとホルムアルデヒドとを反応させて得られるフェノールノボラック樹脂であって、その2官能成分が15%以上30%以下のフェノールノボラック樹脂であることを特徴とする印刷配線板用エポキシ樹脂組成物であり、請求項3の発明は、無機フィラーが配合されてなることを特徴とする請求項1又は2記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物であり、請求項4の発明は、ガラスパウダーおよび/またはシリカフィラーが配合されてなることを特徴とする請求項3記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物であり、請求項5の発明は、請求項1～4のいずれか1項に記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物と有機溶剤からなるワニスを、ガラスクロスに含浸乾燥させBステージ化して作製されてなることを特徴とする印刷配線板用プリプレグであり、請求項6の発明は、請求項5記載の印刷配線板用プリプレグを用いて作製されてなることを特徴とする印刷配線板用積層板、プリント配線板または多層プリント配線板である。

発明を実施するための最良の形態

以下、本発明の実施の形態を説明する。

本発明に用いるエポキシ樹脂は、エポキシaとエポキシbとからなり、エポキシaとして：ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラブロモビスフェノールAとを反応・混合させて得られる臭素化エポキシ樹脂であって、エポキシ当量が350g/eq以上470g/eq以下で且つ、 $n=0$ 成分がGPCチャート面積比で20%以上35%以下である臭素化エポキシ樹脂を用い、エポキシbとして：ビスフェノールA、ビスフェノールFおよびテトラブロモビスフェノールAの群れから選ばれるいずれか一つとエピクロルヒドリンとを反応させて得られる2官能エポキシ樹脂であって、GPCチャートの $n=0$ 成分が60%以上の2官能エポキシ樹脂を1種類以上用い、エポキシaとエポキシbの合計が該エポキシ樹脂全体に対して、80重量%以上100重量%以下、好ま

しくは、93重量%以上100重量%以下であり、エポキシaが該エポキシ樹脂全体に対して75重量%以上97重量%以下であり、且つ、臭素含有率が該エポキシ樹脂全体に対して18重量%以上30重量%以下であることが必要である。

本発明に用いる印刷配線板用エポキシ樹脂組成物は、上記エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、硬化促進剤からなることが必要である。

上記の成分のほかに、印刷配線板用エポキシ樹脂組成物には、その硬化物の熱膨張係数を低減するために、好ましくは、無機フィラーが配合される。更に上記成分のほか、必要に応じてUV遮蔽剤や蛍光発光剤等を配合してもよい。

エポキシaとしては、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラプロモビスフェノールAを反応・混合させ、エポキシ当量が350g/eq以上470g/eq以下で且つ、n=0成分がGPCチャート面積比で20%以上35%以下である臭素化エポキシ樹脂であれば特に限定されず、具体的には、長春人造製：BEB530A80やWUXI DIC EPOXY CO., LTD製EPICLON1320-80A等が挙げられる。エポキシ当量が350g/eq未満であると硬化物が硬くなる。一方、エポキシ当量が470g/eqを超えると硬化物のガラス転移温度が低くなる場合がある。また、n=0成分GPCチャート面積比で20%未満の場合はプリプレグの外観が悪くなる可能性がある。一方、35%を超えると樹脂流れが大きくなる可能性がある。

n=0成分GPCチャート面積比は下記の方法で測定する。

(GPC測定：ゲルパーミエーションクロマトグラフィー)

測定条件は溶媒：テトラヒドロフラン (THF)、カラム：東洋ソーダ (株) 製G4000HXL+G3000HXL+G2000HXL+G2000HXL、流量：1ml/分、検出器：RI検出器で行った。

エポキシbとしては、ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラプロモビスフェノールAのいずれか一つとエピクロロヒドリンを反応させ、GPCチャートのn=0成分が60%以上の2官能エポキシ樹脂であれば特に限定されず、2種類を併用してもかまわない。具体的には大日本インキ化学工業製：EPICLON153 (臭素化エポキシ樹脂) やEPICLON840S (ビスフェノールA型エポキシ樹脂) 等が挙げられる。

エポキシaとエポキシbの合計がエポキシ樹脂全体に対して80重量%以上100重量%以下、好ましくは、93重量%以上100重量%以下であり、エポキシaが75重量%以上97重量%以下で配合されていることにより、硬化物の好ましいガラス転移温度とプリプレグの外観を満足するものが得られる。更に、エポキシ樹脂全体に対して臭素含浸率を18重量%以上30重量%以下の範囲にすることにより、硬化物の場合の難燃性 (UL規格のV-0) が確保

できる。

本発明では、上記エポキシ a、b 以外に他のエポキシ樹脂を用いることができる。これらは特に限定されるものではないが、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂等のノボラック型エポキシ樹脂、ジシクロペンタジエン型エポキシ樹脂、テトラメチルピフェニル型 2 官能エポキシ樹脂等のピフェニル型エポキシ樹脂、3 官能型エポキシ樹脂や 4 官能型エポキシ樹脂等の多官能型エポキシ樹脂、ハイドロキノン型エポキシ樹脂等を挙げることができる。

本発明において硬化剤として用いられるフェノールノボラック樹脂としては、特に限定はされないが、好ましくは、フェノール、クレゾール、ビスフェノール A のいずれか一つとホルムアルデヒドとを反応させて得られるフェノールノボラック樹脂であって、その 2 官能成分が 15% 以上 30% 以下のフェノールノボラック樹脂であると、それらを用いて作製されるプリプレグの成形性が向上し好ましい。また、エポキシ基とフェノール性水酸基との当量比が、1:1.2~1:0.7 であれば、硬化物のガラス転移温度やピール強度等性能のバランスがよく好ましい。

本発明の有機溶媒としてはメチルエチルケトンやシクロヘキサノン等のケトン類やメトキシプロパノール等のセロソルブ類を用いるのが好ましい。

本発明の硬化促進剤としては、特に限定するものではないが、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール等のイミダゾール類、ベンジルジメチルアミン等の三級アミン類、トリブチルホスフィン、トリフェニルホスフィン等の有機ホスフィン類、イミダゾールシラン類が例示でき、これらは単独で用いてもよく、2 種類以上併用してもよい。

本発明の無機フィラーとしては、特に限定するものではないが、例えば、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、タルク、焼成タルク、カオリン、焼成カオリン、クレイ、焼成クレイ、天然シリカ、合成シリカ、ガラスパウダー等を用いることができ、好ましくはシリカ、ガラスパウダーが用いられる。これらのフィラーはシランカップリング剤等の表面処理をなされている方が樹脂とフィラーとの界面強度が増し好ましい。また、無機フィラーの平均粒径が 0.3 μm 以上 30 μm 以下であることが好ましい。平均粒径が 30 μm を超えるとワニス中での異物除去のために用いるフィルター工程において、目詰まりを起こす可能性がある。更に無機フィラーの添加量は、固形樹脂 100 重量部に対して、5 重量部以上 70 重量部以下が好ましい。更にガラスパウダーやシリカフィラーを用いると、硬化物のガラス転移温度の低下が少なく、硬化物の熱膨張係数を低減することができ好ましい。

以下、プリプレグの製造について説明する。

上記のエポキシ樹脂に、硬化剤、硬化促進剤および有機溶媒を配合し、これをミキサー、場合によってはナノミルで均一に混合することにより印刷配線板用エポキシ樹脂組成物を調製する。

得られた印刷配線板用エポキシ樹脂組成物を基材のガラスクロスに含浸し、乾燥機中（120～180℃）で硬化時間が60秒以上180秒以下になるように乾燥させることによって、半硬化状態（Bステージ）の印刷配線板用プリプレグを製造することができる。

次に、上記で作製したプリプレグを所要枚数重ね、これを140～200℃、0.98～4.9MPaの条件で加熱加圧して積層成形することによって、印刷配線板用積層板を製造することができる。このとき、所要枚数重ねた印刷配線板用プリプレグの片側又は両側に金属箔を重ねて積層形成することによって、プリント配線板に加工するための金属箔張り積層板を製造することができる。ここで、金属箔としては、銅箔、銀箔、アルミニウム箔、ステンレス箔等を用いることができる。

そして、上記のようにして製造した印刷配線板用積層板の外側に回路形成（パターン形成）することによって、プリント配線板を製造することができる。具体的には、例えば、金属箔張り積層板の外側の金属箔に対してサブトラクティブ法等を行うことによって、また、外層が金属箔でなくてもアディティブ法等を行うことによって、回路形成することができ、プリント配線板に仕上げることもできるものである。

また、印刷配線板用プリプレグ、印刷配線板用積層板及びプリント配線板のうち少なくともいずれかを用いて積層成形することによって、多層プリント配線板を製造することができる。具体的には、例えば、上記のように回路形成して仕上げたプリント配線板を内層用基板として用い、この内層用基板の片側又は両側に所要枚数の印刷配線板用プリプレグを重ねると共にその外側に金属箔を配置し、金属箔の金属箔側を外側に向けて配置し、これを加熱加圧して積層形成することによって、多層プリント配線板を製造することができる。このとき、成形温度は150～180℃の範囲に設定しておくことが好ましい。

本発明によれば、最終的に得られるプリント配線板等は、難燃性、コスト、ガラス転移温度、高耐熱性のバランスに優れたものができる。

以下、本発明を実施例によって具体的に説明する。

まず使用したエポキシ樹脂（エポキシa、エポキシb、その他のエポキシ）、硬化剤、無機フィラー、硬化促進剤、有機溶媒を順に示す。

エポキシ樹脂としては、以下のものを使用した。

エポキシa：ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラプロモビスフェノールAを反応・混合させ、エポキシ当量が350g/e q以上470g/e q以下

で且つ、 $n=0$ 成分がGPCチャート面積比で20%以上35%以下である臭素化エポキシ樹脂として下記のものを用いた。

エポキシ1：ダウケミカル製 DER530A80

エポキシ当量：427 g/eq $n=0$ 成分：28%

エポキシ2：WUXI DIC EPOXY CO., LTD製 Epicl
on1320A80

エポキシ当量：430 g/eq $n=0$ 成分：26%

エポキシ3：長春人造製 BEB530A80

エポキシ当量：438 g/eq $n=0$ 成分：27%

エポキシ4：グレース製 GER454A80

エポキシ当量：435 g/eq $n=0$ 成分：27%

エポキシ5：ダウケミカル製 DER539A80

エポキシ当量：450 g/eq $n=0$ 成分：21%

エポキシ6：大日本化学工業製 Epicl on1120-80M

エポキシ当量：500 g/eq $n=0$ 成分：17%（比較

用）

エポキシb：ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラプロモビスフェノールAのいずれか一つとエピクロルヒドリンを反応させて得られた2官能エポキシ樹脂として下記のものを用いた。

エポキシ7：大日本インキ化学工業製 Epicl on153

臭素化エポキシ樹脂 エポキシ当量：400 g/eq $n=0$ 成分：68%

エポキシ8：大日本インキ化学工業製 Epicl on840S

ビスフェノールA型エポキシ エポキシ当量：190 g/eq $n=0$ 成分：86%

エポキシ9：大日本インキ化学工業製 Epicl on830S

ビスフェノールF型エポキシ エポキシ当量：170 g/eq $n=0$ 成分：78%

その他のエポキシ樹脂として下記のものを用いた。

エポキシ10：シェル化学製 EPON Resin 1031

4官能型エポキシ エポキシ当量：212 g/eq

エポキシ11：東都化成製 YDCN-704

クレゾールノボラック型エポキシ エポキシ当量：220 g/eq

また硬化剤としては、以下のものを使用した。

硬化剤1：ジャパンエポキシレジン製 YLH129B70

ビスフェノールA型ノボラック 2官能成分：17~19% 水酸基当量：1

18 g/e q

硬化剤 2 : 大日本インキ化学工業製 TD-2093

フェノールノボラック 2 官能成分 : 7 ~ 8 % 水酸基当量 : 105 g/e q

硬化剤 3 : 大日本インキ化学工業製 VH-4170

ビスフェノール A 型ノボラック 2 官能成分 : 25 % 水酸基当量 : 118 g/e q

硬化剤 4 : ジシアンジアミド 試薬品 理論活性水素当量 : 21 g/e q

また硬化促進剤としては、以下のものを使用した。

促進剤 1 : 四国化成製 : 2-エチル-4-メチルイミダゾール

また無機フィラーとしては、以下のものを使用した。

無機フィラー 1 : E ガラスパウダー エスエスジーベトロテックス製

REV1 繊維径 13 μ m、繊維長 35 μ m

無機フィラー 2 : シリカ 龍森製 キクロス MSR-04 球状シリカ 平均粒径 4 μ m

無機フィラー 3 : タルク 富士タルク製 焼成 PKP-81 平均粒径 13 μ m

また有機溶媒としては、以下のものを使用した。

有機溶媒 1 : メチルエチルケトン

有機溶媒 2 : メトキシプロパノール

有機溶媒 3 : シクロヘキサノン

有機溶媒 4 : ジメチルホルムアミド

(実施例 1)

エポキシ樹脂としてエポキシ 1 (112.5 重量部) とエポキシ 7 (10 重量部)、硬化剤として硬化剤 1 (39.5 重量部)、有機溶媒として有機溶媒 2 (18.6 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.13 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行うことによって、ワニスを得た。

(実施例 2)

エポキシ樹脂としてエポキシ 2 (118.8 重量部) とエポキシ 8 (5 重量部) とエポキシ 10 (3 重量部)、硬化剤として硬化剤 1 (44.0 重量部)、有機溶媒として有機溶媒 2 (35 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.13 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行うことによって、ワニスを得た。

(実施例 3)

エポキシ樹脂としてエポキシ 3 (118.8 重量部) とエポキシ 9 (5 重量部) とエポキシ 10 (5 重量部)、硬化剤として硬化剤 2 (34.2 重量部)、有機

溶媒として有機溶媒 1 (8 重量部) と有機溶媒 2 (17.6 重量部) と有機溶媒 3 (25.6 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.13 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行うことによって、ワニスを得た。

(実施例 4)

エポキシ樹脂としてエポキシ 4 (118.8 重量部) とエポキシ 8 (5 重量部)、硬化剤として硬化剤 3 (29.2 重量部)、有機溶媒として有機溶媒 2 (22.9 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.13 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行うことによって、ワニスを得た。

(実施例 5)

エポキシ樹脂としてエポキシ 5 (93.8 重量部) とエポキシ 7 (25 重量部)、硬化剤として硬化剤 1 (38.6 重量部)、有機溶媒として有機溶媒 1 (8 重量部) と有機溶媒 2 (19 重量部) と有機溶媒 3 (19 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.13 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行い、その後無機フィラーとして無機フィラー 1 (固形樹脂 100 重量部に対して 15 重量部) を攪拌しながら添加し、90 分攪拌後、ナノミルを使用してワニス中の無機フィラーの分散をより均一にしワニスを得た。

(実施例 6)

エポキシ樹脂としてエポキシ 2 (112.5 重量部) とエポキシ 7 (10 重量部)、硬化剤として硬化剤 1 (39.5 重量部)、有機溶媒として有機溶媒 2 (25 重量部) と有機溶媒 3 (25 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.13 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行い、その後無機フィラーとして無機フィラー 2 (100 重量部に対して 15 重量部) を攪拌しながら添加し、90 分攪拌後、ナノミルを使用してワニス中の無機フィラーの分散をより均一にしてワニスを得た。

(実施例 7)

無機フィラーとして、無機フィラー 1 を無機フィラー 3 に置き換えた以外は実施例 5 と同様に行った。

(比較例 1)

エポキシ樹脂としてエポキシ 3 (106 重量部) とエポキシ 11 (15 重量部)、硬化剤として硬化剤 1 (44.8 重量部)、有機溶媒として有機溶媒 1 (26 重量部) と有機溶媒 2 (10 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.13 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行うことによって、ワニスを得た。

(比較例 2)

エポキシ樹脂としてエポキシ 6 (118.8 重量部) とエポキシ 8 (5 重量部)、

硬化剤として硬化剤 1 (41.7 重量部)、有機溶媒として有機溶媒 2 (33.3 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.13 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行うことによって、ワニスを得た。

(比較例 3)

エポキシ樹脂としてエポキシ 6 (125 重量部)、硬化剤として硬化剤 2 (21 重量部)、有機溶媒として有機溶媒 1 (30 重量部) と有機溶媒 2 (10 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.13 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行うことによって、樹脂ワニスを得た。

(比較例 4)

エポキシ樹脂としてエポキシ 6 (106 重量部) とエポキシ 11 (15 重量部)、硬化剤として硬化剤 4 (2.5 重量部)、有機溶媒として有機溶媒 1 (13 重量部) と有機溶媒 2 (10.6 重量部) と有機溶媒 3 (23.6 重量部) を配合して約 90 分間攪拌し、更に促進剤として促進剤 1 (0.05 重量部) を配合して 30 分間攪拌を行うことによって、ワニスを得た。

<印刷配線版用プリプレグの製造方法>

実施例 1～7 及び比較例 1～4 の印刷配線板用樹脂組成物のワニスを、厚さ: 0.2 mm のガラスクロス (日東紡 (株) 製「WEA7628」) のそれぞれに含浸させ、乾燥機中 (120～180℃) でプリプレグの硬化時間が 60 秒以上 180 秒以下、樹脂量が 40 重量%あるいは 46 重量%になるように乾燥させることによって、半硬化状態 (B-ステージ) の印刷配線板用プリプレグを製造した。

<銅張り積層板の製造方法>

上記のようにして得られた印刷配線板用プリプレグ 40 重量%を 4 枚あるいは 8 枚の両面に銅箔を重ね、これを 140～180℃、0.98～3.9 MPa の条件でプレスにより加熱加圧して積層成形することによって、板厚、0.8 mm と、1.6 mm の銅張り積層板を製造した。

ここで、積層成形時の加熱時間は、印刷配線板用プリプレグ全体の温度が 160℃以上となる時間が少なくとも 60 分間以上となるように設定した。なお、銅箔としては、古河サーキットフォイル (株) 製「GT」(厚さ 18 μm) を用いた。

以上の様にして得られた印刷配線版用プリプレグ、銅張り積層板について、次に示すような物性評価を行った。結果を表 1 に示す。

(プリプレグ (PP) の外観)

上記の印刷配線板用プリプレグの製造方法によって得られた樹脂量 46 % 品の外観を目視により観察した。

(ガラス転移温度)

上記で得られた銅張り積層板の銅箔をエッチングにより除去し、IPC-TM-650 2.4.25に従ってDSC法により測定した。

ガラス転移温度125℃以上を『○』とした。

(難燃性)

難燃性の評価は、板厚：0.8mmの銅張り積層板から表面の銅箔をエッチングにより除去し、これを長さ：125mm、幅：13mmに切断し、UL法(UL 94)、垂直燃焼試験に従って行った。

(成形性)

異なった硬化時間のプリプレグ(樹脂量40%)を上記記載の印刷配線板用プリプレグの製造方法により作成し、これらプリプレグを上記記載の印刷配線板用積層板の製造方法に従い成形し銅張り積層板を得た。その後、銅箔をエッチングにより除去し、ボイドやカスレを観察した。硬化時間の広い範囲でボイドやカスレの無いものが、成型性の優れたもので、硬化時間120秒の範囲で良好なものを判定として『○』、硬化時間100秒の範囲で良好なものを『△』とする。

(硬化時間測定)

上記によって作製したプリプレグをもみほぐし、粉末とし(ガラス繊維などの異物を取り除くため、60メッシュのフィルターを通す)、JIS C6521 5.7に従って測定した。

(熱膨張係数)

上記で得られた1.6mmの銅張り積層板の銅箔をエッチングにより除去し、IPC-TM-650 2.4.24に従ってTMA法により測定した。

(オープン耐熱性)

上記で得られた銅張り積層板をJIS-C6481に従って評価した。

(熱分解温度)

上記で得られた銅張り積層板の銅箔をエッチングにより除去し、TG/DTAにより、10℃昇温で測定を行った。なお、熱分解温度は5%重量減少した温度とした。

(表 1)

エポキシA請求項該当
エポキシB請求項該当

	実施例1		実施例2		実施例3		実施例4	
	エポキシa	エポキシb	エポキシ1(112.5重量部)	エポキシ2(118.8重量部)	エポキシ3(118.8重量部)	エポキシ4(118.8重量部)	エポキシ5(118.8重量部)	エポキシ6(118.8重量部)
エポキシ	エポキシa	エポキシb	エポキシ1(112.5重量部)	エポキシ2(118.8重量部)	エポキシ3(118.8重量部)	エポキシ4(118.8重量部)	エポキシ5(118.8重量部)	エポキシ6(118.8重量部)
硬化剤	硬化剤1(39.5重量部)	硬化剤2(39.5重量部)	硬化剤1(39.5重量部)	硬化剤2(39.5重量部)	硬化剤3(39.5重量部)	硬化剤4(39.5重量部)	硬化剤5(39.5重量部)	硬化剤6(39.5重量部)
促進剤	促進剤1(0.13重量部)	促進剤2(0.13重量部)	促進剤1(0.13重量部)	促進剤2(0.13重量部)	促進剤3(0.13重量部)	促進剤4(0.13重量部)	促進剤5(0.13重量部)	促進剤6(0.13重量部)
有機溶媒	有機溶媒2(18.6重量部)	有機溶媒3(18.6重量部)	有機溶媒2(18.6重量部)	有機溶媒3(18.6重量部)	有機溶媒4(18.6重量部)	有機溶媒5(18.6重量部)	有機溶媒6(18.6重量部)	有機溶媒7(18.6重量部)
無機フィラー	—	—	—	—	—	—	—	—
固形分でのA+Bのエポキシ全体に対する割合	100%	97%	97%	97%	95%	100%	100%	100%
固形分でのAのエポキシ全体に対する割合	90%	92%	92%	92%	90%	95%	95%	95%
エポキシ樹脂中のB含有率(%)	23%	18.4%	18.4%	18.4%	18.1%	19%	19%	19%
PP外観	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好	良好
ガラス転移温度	O(135°C)	O(135°C)	O(135°C)	O(135°C)	O(130°C)	O(132°C)	O(132°C)	O(132°C)
継断性	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0	V-0
成形性	O	O	O	O	O	O	O	O
プリプレグの硬化時間(s)	60s	80s	100s	140s	180s	65ppm	65ppm	65ppm
熱膨張係数(α_{21})	65ppm	270°C	355°C	355°C	350°C	65ppm	65ppm	65ppm
オープン耐熱性	270°C	270°C	270°C	270°C	265°C	270°C	270°C	270°C
熱分解温度(5%重量減)	355°C	355°C	355°C	355°C	350°C	355°C	355°C	355°C

請求項該当
使用なし

エポキシA
エポキシB

	実施例5	実施例6	実施例7	比較例1
エポキシ	エポキシa エポキシb	エポキシ2(112.5重量部) エポキシ7(10重量部)	エポキシ5(93.8重量部) エポキシ7(25重量部)	エポキシ3(106重量部) —
硬化剤	—	—	—	エポキシ11(15重量部)
促進剤	硬化剤1(38.6重量部) 促進剤1(0.13重量部)	硬化剤1(39.5重量部) 促進剤1(0.13重量部)	硬化剤1(38.6重量部) 促進剤1(0.13重量部)	硬化剤1(44.8重量部) 促進剤1(0.13重量部)
有機溶媒	有機溶媒1(8重量部) 有機溶媒2(19重量部) 有機溶媒3(19重量部)	有機溶媒2(25重量部) 有機溶媒3(25重量部)	有機溶媒1(8重量部) 有機溶媒2(19重量部) 有機溶媒3(19重量部)	有機溶媒1(26重量部) 有機溶媒2(10重量部)
無機フィラー	無機フィラー1(19重量部)	無機フィラー2(63.8重量部)	無機フィラー3(19重量部)	—
固形分でのA+Bのエポキシ全体に対する割合	100%	100%	100%	85%
固形分でのAのエポキシ全体に対する割合	75%	90%	75%	85%
エポキシ樹脂中のBr含有率(%)	27%	23%	27%	16.2
PP外観	良好	良好	良好	樹脂ムラ有り
ガラス転移温度	O(135°C)	O(134°C)	x(105°C)	O(143°C)
難燃性	V-O	V-O	V-O	V-O
成形性	O	O	O	O
プリプレグの硬化時間(s)	60s	O	O	O
	80s	O	O	O
	100s	O	O	O
	140s	O	O	O
	180s	O	O	O
熱膨張係数(α_{z1})	55ppm	45ppm	55ppm	65ppm
オープン耐熱性	270°C	270°C	270°C	265°C
熱分解温度(5%重量減)	355°C	355°C	355°C	350°C

エポキシA非該当
エポキシB請求項該当

非該当
使用なし

DICY硬化

	比較例2	比較例3	比較例4
エポキシ	エポキシa エポキシb	エポキシ6(118.8重量部) エポキシ8(5重量部)	エポキシ6(125重量部) エポキシ6(106重量部)
硬化剤	硬化剤1(41.7重量部)	硬化剤2(21重量部)	エポキシ11(15重量部)
促進剤	促進剤1(0.13重量部)	促進剤1(0.13重量部)	硬化剤4(2.5重量部)
有機溶媒	有機溶媒2(33.3重量部)	有機溶媒1(30重量部) 有機溶媒2(10重量部)	促進剤1(0.05重量部) 有機溶媒1(13重量部) 有機溶媒2(10.6重量部) 有機溶媒4(23.6重量部)
無機フィラー	—	—	—
固形分でのA+Bのエポキシ全体に対する割合	100%	100%	—
固形分でのAのエポキシ全体に対する割合	95%	100%	—
エポキシ樹脂中のBr含有率(%)	19	20	—
PP外観	良好	やや樹脂ムラ有り	良好
ガラス転移温度	x(122°C)	x(120°C)	O(135°C)
可燃性	V-O	V-O	V-O
成形性	O	Δ	O
プリプレグの硬化時間(s)	60s	x	O
	80s	O	O
	100s	O	O
	140s	O	O
	180s	O	O
熱膨張係数(αz1)	65ppm	65ppm	65ppm
オーブン耐熱性	265°C	265°C	240°C
熱分解温度(5%重量減)	350°C	350°C	310°C

- ◆ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラプロモビスフェノールAを反応させた臭素化エポキシ
エポキシ1:ダウケミカル製 DER530A80 エポキシ当量:427g/eq n=0成分:28%
エポキシ2:WUXI DIC EPOXY CO., LTD製 Epicon1320A80 エポキシ当量:430g/eq n=0成分:26%
エポキシ3:長春人造製 BEB530A80 エポキシ当量:438g/eq n=0成分:27%
エポキシ4:グレース製 GER454A80 エポキシ当量:435g/eq n=0成分:27%
エポキシ5:ダウケミカル製 DER539A80 エポキシ当量:450g/eq n=0成分:21%
エポキシ6:大日本化学工業製 Epicon1120-80M エポキシ当量:500g/eq n=0成分:17%
- ◆ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラプロモビスフェノールAのいずれか1つとエピクロルヒドリンを反応させた2官能エポキシ樹脂
エポキシ7:大日本インキ化学工業製 Epicon153 臭素化エポキシ樹脂 エポキシ当量:400g/eq n=0成分:68%
エポキシ8:大日本インキ化学工業製 Epicon840S ビスフェノールA型エポキシ エポキシ当量:190g/eq n=0成分:86%
エポキシ9:大日本インキ化学工業製 Epicon830S ビスフェノールF型エポキシ エポキシ当量:170g/eq n=0成分:78
- ◆その他のエポキシ
エポキシ10:シエル化学製 EPON Regin 1031 4官能型エポキシ エポキシ当量:212g/eq
エポキシ11:東都化成製 YDCN-704 クレゾールノボラック型エポキシ エポキシ当量:220g/eq
- ◆硬化剤
硬化剤1:ジャパンエポキシレジン製 YLH129B70 ビスフェノールA型ノボラック 2官能成分:17~19% 水酸基当量:118g/eq
硬化剤2:大日本インキ化学工業製 TD-2093 フェノールノボラック 2官能成分:7~8% 水酸基当量:105g/eq
硬化剤3:大日本インキ化学工業製 VH-4170 ビスフェノールA型ノボラック 2官能成分:25% 水酸基当量:118g/eq
硬化剤4:ジシアンジアミド 試薬品 理論活性水素当量:21g/eq
- ◆促進剤
促進剤1:四国化成製:2-エチル-4-メチルイミダゾール
- ◆フィラー
無機フィラー1:Eガラスパウダー
無機フィラー2:シリカ
無機フィラー3:タルク
- ◆有機溶媒
有機溶媒1:メチルエチルケトン
有機溶媒2:メトキシプロパノール
有機溶媒3:シクロヘキサノ
有機溶媒4:ジメチルホルムアミド

表1にみられるように、実施例1～7は、エポキシb：ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラブロモビスフェノールAのいずれか一つとエピクロルヒドリンを反応させ、GPCチャートの $n=0$ 成分が60%以上の2官能エポキシ樹脂を配合していない比較例1やエポキシa：ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラブロモビスフェノールAを反応・混合させ、エポキシ当量が350 g/eq以上470 g/eq以下で且つ、 $n=0$ 成分がGPCチャート面積比で20%以上35%以下である臭素化エポキシ樹脂に該当していない臭素化エポキシ樹脂を用いた比較例2やエポキシa：ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラブロモビスフェノールAを反応・混合させ、エポキシ当量が350 g/eq以上470 g/eq以下で且つ、 $n=0$ 成分がGPCチャート面積比で20%以上35%以下である臭素化エポキシ樹脂に該当していない臭素化エポキシ樹脂を用い、エポキシb：ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラブロモビスフェノールAのいずれか一つとエピクロルヒドリンを反応させ、GPCチャートの $n=0$ 成分が60%以上の2官能エポキシ樹脂を配合していない比較例3に比較して、エポキシa：ビスフェノールA型エポキシ樹脂とテトラブロモビスフェノールAを反応・混合させ、エポキシ当量が350 g/eq以上470 g/eq以下で且つ、 $n=0$ 成分がGPCチャート面積比で20%以上35%以下である臭素化エポキシ樹脂とエポキシb：ビスフェノールA、ビスフェノールF、テトラブロモビスフェノールAのいずれか一つとエピクロルヒドリンを反応させ、GPCチャートの $n=0$ 成分が60%以上の2官能エポキシ樹脂を1種類以上用い、エポキシaとエポキシbの合計がエポキシ樹脂全体に対して80重量%以上100重量%以下、好ましくは、93重量%以上100重量%以下であり、エポキシaが75重量%以上97重量%以下で、且つ、臭素含有率がエポキシ樹脂全体に対して18重量%以上30重量%以下であるため、汎用エポキシ樹脂積層板に必要な難燃性とガラス転移温度を確保し且つ、プリプレグの外観が良好であることが確認される。更にDICY硬化系である比較例4と比較して、実施例1～7は、熱分解温度やオープン耐熱性等の耐熱性に優れていることがわかる。

また、成形性の結果により、フェノールノボラック樹脂がフェノール、クレゾール、ビスフェノールAのいずれか一つとアルデヒドを反応させ、そのうち2官能成分が15%以上30%以下のノボラック樹脂を用いた実施例1、2、4～7が上記に該当しないフェノールノボラックを用いた実施例3に比べて、成形性に優れることが確認される。

また、熱膨張測定結果より、無機フィラーを添加していない実施例1～4に比べて、無機フィラーが配合されている実施例5、6、7の熱膨張係数が低下することが確認される。

また、ガラス転移温度と熱膨張測定結果より、ガラスパウダーやシリカを用いた実施例 5、6 は、ガラス転移温度を低下させることはない。

請求の範囲

1. エポキシ樹脂、フェノールノボラック樹脂、硬化促進剤からなるエポキシ樹脂組成物において、該エポキシ樹脂がエポキシ a とエポキシ b とからなり、エポキシ a として：ビスフェノール A 型エポキシ樹脂とテトラプロモビスフェノール A とを反応・混合させて得られる臭素化エポキシ樹脂であって、エポキシ当量が 350 g/eq 以上 470 g/eq 以下で且つ、 $n=0$ 成分が GPC チャート面積比で 20% 以上 35% 以下である臭素化エポキシ樹脂を用い、エポキシ b として：ビスフェノール A、ビスフェノール F およびテトラプロモビスフェノール A の群れから選ばれるいずれか一つとエピクロルヒドリンとを反応させて得られる 2 官能エポキシ樹脂であって、GPC チャートの $n=0$ 成分が 60% 以上の 2 官能エポキシ樹脂を 1 種類以上用い、エポキシ a とエポキシ b の合計が該エポキシ樹脂全体に対して、80 重量% 以上 100 重量% 以下、好ましくは、93 重量% 以上 100 重量% 以下であり、エポキシ a が該エポキシ樹脂全体に対して 75 重量% 以上 97 重量% 以下であり、且つ、臭素含有率が該エポキシ樹脂全体に対して 18 重量% 以上 30 重量% 以下であることを特徴とする印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

2. 請求項 1 記載のフェノールノボラック樹脂がフェノール、クレゾールおよびビスフェノール A の群れからなるいずれか一つとホルムアルデヒドとを反応させて得られるフェノールノボラック樹脂であって、その 2 官能成分が 15% 以上 30% 以下のフェノールノボラック樹脂であることを特徴とする印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

3. 無機フィラーが配合されてなることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

4. ガラスパウダーおよび/またはシリカフィラーが配合されてなることを特徴とする請求項 3 記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物。

5. 請求項 1～4 のいずれか 1 項に記載の印刷配線板用エポキシ樹脂組成物と有機溶剤からなるワニスを、ガラスクロスに含浸乾燥させ B ステージ化して作製されてなることを特徴とする印刷配線板用プリプレグ。

6. 請求項 5 記載の印刷配線板用プリプレグを用いて作製されてなることを特徴とする印刷配線板用積層板、プリント配線板または多層プリント配線板。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/JP03/07052

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C08G59/22, C08G59/62, C08J5/24, H05K1/03, H05K3/46

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C08G59/22-30, C08G59/62, C08J5/24, H05K1/03, H05K3/46

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
WPI/L

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2000-154232 A (Sumitomo Bakelite Co., Ltd.), 06 June, 2000 (06.06.00), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 8-12858 A (Matsushita Electric Works, Ltd.), 16 January, 1996 (16.01.96), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 5-301980 A (Toshiba Chemical Corp.), 16 November, 1993 (16.11.93), Claims (Family: none)	1-6
A	JP 5-304360 A (Toshiba Chemical Corp.), 16 November, 1993 (16.11.93), Claims (Family: none)	1-6

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C. ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 25 August, 2003 (25.08.03)	Date of mailing of the international search report 09 September, 2003 (09.09.03)
---	---

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

国際調査報告

国際出願番号 PCT/JPO3/07052

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/22, C08G59/62, C08J5/24, H05K1/03, H05K3/46

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C08G59/22-30, C08G59/62, C08J5/24, H05K1/03, H05K3/46

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

WPI/L

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2000-154232 A(住友ベークライト株式会社)2000.06.06, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	JP 8-12858 A(松下電工株式会社)1996.01.16, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	JP 5-301980 A(東芝ケミカル株式会社)1993.11.16, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6
A	JP 5-304360 A(東芝ケミカル株式会社)1993.11.16, 特許請求の範囲(ファミリーなし)	1-6

☐ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

- 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

- 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

25.08.03

国際調査報告の発送日

09.09.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

小林 均

4J

8016

電話番号 03-3581-1101 内線 3455